

Title	Nonradiative Processes of Electronically Excited States of Ru (II) - and Rh (III) - Compounds in the Solid State
Author(s)	Ashraful, Islam
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40836">https://hdl.handle.net/11094/40836</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">/a&gt;</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	アシュラフル イスラム ASHRAFUL ISLAM
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 6 4 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Nonradiative Processes of Electronically Excited States of Ru (II)-and Rh (III) -Compounds in the Solid State (結晶における Ru(II) 錯体と Rh(III) 錯体の電子励起状態の無輻射過程)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大野 健  (副査) 教 授 久司 佳彦    教 授 海崎 純男    教 授 京極 好正

### 論 文 内 容 の 要 旨

4d<sup>6</sup>配置をとる遷移金属、Ru(II)やRh(III)、のポリピリジン錯体結晶の電子的励起状態についてその無輻射遷移を5-536Kの温度範囲で研究した。Ru(II)錯体結晶は77Kで<sup>3</sup>MLCT状態から構造のあるりん光を発する。77Kより高い温度で発光ピークのエネルギーシフトがみられないことや発光スペクトルの構造が保たれていること、KCl錠剤に分散した結晶の吸収が溶液試料に比べて線幅の広がりを示さないことは、励起状態が結晶中で変化していないことを意味している。一方、Rh(III)錯体は5-536Kの広い温度範囲で強く幅の広い<sup>3</sup>(d-d)発光を示す。

#### 1. 4d<sup>6</sup>Rh(III) 錯体の変位した励起<sup>3</sup>(d-d) 状態

[RhL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]X化合物(L: 2座配位子、X: 一価アニオン)の*trans*-異性体の発光スペクトルは5Kでは低波数伸縮振動(Cl-Rh-Cl)のプログレーションが観測されるが、昇温すると構造がぼけ300Kでの全体の幅は3000cm<sup>-1</sup>から468Kでの4400cm<sup>-1</sup>に増大した。一方、*cis*-異性体では、77Kで観測されるピーク(14600cm<sup>-1</sup>)と幅(2850cm<sup>-1</sup>)は536Kでは12800cm<sup>-1</sup>へシフトし5500cm<sup>-1</sup>まで広がった。これは、*cis*-異性体の最低<sup>3</sup>(d-d)からの3400cm<sup>-1</sup>のFranck-Condonエネルギーをもつ発光が昇温によって、近接した<sup>3</sup>(d-d)からの6000cm<sup>-1</sup>のFranck-Condonエネルギーをもつ発光にとって代えられたためである。

#### 2. Rh(III) 錯体の<sup>3</sup>(d-d)の無輻射遷移

比較的高い温度領域(>350K)では、<sup>3</sup>(d-d)状態の無輻射遷移が<sup>3</sup>(d-d)状態と基底状態が交わるポテンシャル障壁を越して起こる。この障壁は低波数の対称伸縮振動モード(Cl-Rh-Cl、Cl-Rh-N、N-Rh-N)に沿って生じている。400K付近ではこの障壁を越す過程だけでなく、低波数モードに沿って振動励起状態への核のトンネルも起こる。*trans*-[Rh(en-d<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)を350K以下にすると、大きく変位する低波数モード(Cl-Rh-Cl)と高波数モード(N-D)に沿って核のトンネル機構で無輻射遷移が起こるのが観測された。*trans*-[Rh(en-d<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)の低温領域(77-350K)で観測された核トンネルによる無輻射減衰のうち温度依存のある部分は変位した低波数 Cl-Rh-Cl伸縮モードに、温度非依存部分は高波数 N-D伸縮振動モードに帰せられた。主なエネルギー受容モードが伸縮振動 N-Hであることはエチレンジアミンのアミン部の水素を重水素化することにより見出された。電子エネルギー18900cm<sup>-1</sup>の半分以上が低波数(250cm<sup>-1</sup>)と大きな Huang-Rhys 因子(21)の対称伸縮振動(Cl-Rh-Cl)に散逸され、残

りの電子エネルギーは $2100\text{cm}^{-1}$ の高波数伸縮振動 (N-D) に流れる。重水素化していない Rh(III) 錯体の350K以下の無輻射減衰では、高波数伸縮振動 (N-H) が核トンネルを起こしやすいために低波数伸縮振動の核トンネルの寄与が観測されない。

### 3. Ru(II) 錯体の $^3\text{MLCT}$ 状態の無輻射遷移

高温領域でみられる大きな頻度因子 ( $10^{14}\text{s}^{-1}$ ) は、 $^3\text{MLCT}$ が直接基底状態 $A_1$ へ核トンネルする過程では決して説明できない。300K以上でみられる $^3\text{MLCT}$ の速い無輻射遷移は大きく変位した中間状態を通して起こす。変位の大きな中間状態として考えられる $^3(\text{d-d})$ の電子配置は Rh(III) 化合物と同一である。Ru(bpy) $_3$ X $_2$ の高い活性化エネルギー ( $5000\text{cm}^{-1}$ ) は、 $^3(\text{d-d})$  への内部転換が $^3(\text{d-d})$ の大きな再配列エネルギーのために吸エルゴニックになることを示している。いったん $^3(\text{d-d})$ が $^3\text{MLCT}$ から形成されると基底状態への項間交差は速い。

## 論文審査の結果の要旨

化学反応では反応物の電子状態が遷移し、分子内の原子や周囲の溶媒分子が変位して生成物のポテンシャル曲線の極小点がシフトする。反応速度を支配する相互作用行列要素とフランク・コンドン因子を決定するのは困難であるので、申請者はポテンシャル曲線の極小点が変位している励起状態の無輻射遷移を化学反応の代わりに取り上げた。励起状態からの発光スペクトルのフランク・コンドン解析によって励起状態の変位する振動モードを決定し、励起状態が無輻射遷移するときに電子的エネルギーの受容モードとしてどれ程の役割を果たすかを推定した。励起状態のポテンシャルは変位する振動座標に沿って基底状態と交錯するので高温では交錯点を通った無輻射遷移と発エルゴン過程であるために核トンネルを起こすことを見出した。この研究は化学反応研究における理論と実験の発展に寄与するところが大きく、博士論文として価値あるものと認定する。